

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATEENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/090619 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C23F 11/08,  
C23C 22/34, C09D 5/08

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARTWIG, Andreas  
[DE/DE]; Bockstrasse 10d, 27721 Ritterhude (DE); AL-  
BINSKY, Kersia [DE/DE]; Wachmannsasse 117, 28209  
Bremen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02658

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. März 2002 (11.03.2002)

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

--- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts  
--- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopf-  
bogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

(30) Angaben zur Priorität:  
101 12 850.9 16. März 2001 (16.03.2001) DE  
101 43 521.5 5. September 2001 (05.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-  
nahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,  
80636 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADDITION PRODUCT, PRODUCTION AND USE THEREOF AS CORROSION INHIBITOR

(54) Bezeichnung: ADDITIONSPRODUKT, SEINE HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ALS KORROSIONSIN-  
HIBITOR

(57) Abstract: The invention relates to an addition product, which may be obtained from hexafluorosilicic acid and/or hexafluoro-  
sulfuric acid and/or hexafluoroantimonic acid by an acid-base reaction with one or several organic bases and a method for production  
and uses thereof. Said addition products guarantee a rapid and lasting inhibition of corrosion processes and are in particular suitable  
for inhibiting the corrosion of light metals.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Additionsprodukt, das mittels einer Säure-Base-Reaktion aus Hexafluorokies-  
elsäure und/oder Hexafluorantimonsäure und/oder Hexafluorantimonsäure mit einer oder mehreren organischen Basen herstellbar  
ist sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung. Die erfindungsgemäße Additionsprodukte gewährleisten eine  
schnelle und dauerhafte Inhibierung von Korrosionsprozessen; sie sind besonders geeignet zur Inhibierung der Korrosion von Leicht-  
metallen.

WO 02/090619 A2

**Patentanmeldung:****Additionsprodukt, seine Herstellung und seine Verwendung als Korrosionsinhibitor**

5

10

**Beschreibung****Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft ein Additionsprodukt, seine Herstellung aus einer oder mehreren organischen Basen und einer oder mehrerer der Säuren Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure und Hexafluorozirkoniumsäure und seine Verwendung als Korrosionsinhibitor, insbesondere zum Schutz von Leichtmetallen.

**Stand der Technik**

- Zum Korrosionsschutz von Leichtmetallen oder Leichtmetalllegierungen werden Konversionsbäder mit den Korrosionsinhibitoren Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure und Hexafluorozirkoniumsäure verwendet. Die Behandlung der Leichtmetalle erfolgt durch Eintauchen für eine bestimmte Zeit in das Säurebad. Hierbei bildet sich eine Konversionsschicht, die das behandelte Metall vor Korrosion schützt. Zum Stand der Technik wird hier beispielhaft auf die WO 9967029 verwiesen.
- Solche Verfahren haben den Nachteil, dass die Verfahrensführung sehr aufwendig ist. Der eigentlichen Behandlung im Säurebad sind diverse Reinigungs- und Spülbäder vor- und nachgeschaltet. Vor allem ist jedoch nachteilig, dass die Konversionsschicht nur einen

geringen Gehalt an den inhibierend wirkenden Ionen enthält. Hierdurch wird die schützende Wirkung zeitlich begrenzt.

- Die schützende Wirkung kann dadurch verlängert werden, dass das zu schützende Metall
- 5 eine Beschichtung, z.B. einen Lack oder Klebstoff, aufweist, die ein Reservoir für die inhibierend wirkenden Ionen darstellt. Kommt es zu einer Verletzung der Beschichtung, so kann der Inhibitor durch hinzukommendes Wasser aus der Beschichtung gelöst und zu der verletzten Stelle transportiert werden, um dort inhibierend zu wirken. Als Inhibitoren werden hierzu üblicherweise Korrosionsschutzpigmente wie Zinkphosphat oder
- 10 Bariummetaborat zugesetzt. Metallsalze der Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure und Hexafluorozirkoniumsäure lassen sich ebenfalls in Form von Pigmenten in Polymere einarbeiten.

- Die vorstehend genannten Salze haben jedoch den Nachteil, dass sie keine hohe Löslichkeit in Wasser aufweisen und daher für einen schnellen Schutz einer verletzten Stelle des
- 15 Metalls nur schlecht geeignet sind. Zusätzlich ist das Wirkpotential dieser Salze geringer als das der besonders wirksamen Chromate.

- Chromate sind als besonders wirksame Inhibitoren bekannt. Hierdurch ist es möglich auch relativ schwerlösliche Chromate als Inhibitoren einzusetzen. Besonders häufig verwendete Chromate sind Zinkchromat, Bariumchromat und Strontiumchromat, sowie Mischungen
- 20 dieser Verbindungen.

Aufgrund der hohen Toxizität von Chromverbindungen (sechswertiges Chrom ist karzinogen und mutagen) ist es jedoch erforderlich, diese durch weniger giftige Ersatzstoffe zu ersetzen.

### Darstellung der Erfindung

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Korrosionsinhibitoren bereit zu stellen, die eine schnelle und dauerhafte  
 5 Inhibierung von Korrosionsprozessen gewährleisten.

- Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch das Additionsprodukt nach Anspruch 1, das Verfahren zu dessen Herstellung nach Anspruch 9, die Verwendung nach den Ansprüchen 10 bis 17 sowie das Bauteil nach Anspruch 18 gelöst. Unteransprüche geben vorteilhafte  
 10 Weiterbildungen an.

- Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte sind mittels einer Säure-Base-Reaktion aus Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure und/oder Hexafluorozirkoniumsäure mit einer oder mehreren organischen Basen herstellbar.
- 15 Hierdurch werden Salze mit den Anionen Hexafluorosilicat, Hexafluorotitanat und/oder Hexafluorozirkonat und Kationen aus den protonierten organischen Basen erhalten. Als organische Base im Sinne dieser Erfindung sind generell organische Verbindungen zu verstehen, die bei der Reaktion mit anorganischen Säuren wie insbesondere Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkoniumsäure Salze oder  
 20 salzartige Verbindungen ergeben. Als allgemeine Reaktionsgleichung kann angegeben werden:



Hierbei ist E = Si und/oder Ti und/oder Zr;

- B bezeichnet die organische Base, trägt die organische Base mehr als eine basische Gruppe,  
 25 so ist die basische Gruppe als B zu verstehen;

m und n sind ganze Zahlen, wobei  $m \geq 2n$ , für nichtpolymere Verbindungen gilt insbesondere  $m = 2n$ .

- Erfindungsgemäß sind unter einer organischen Base bevorzugt organische stickstoffhaltige Verbindungen zu verstehen. Weiterhin sind aufgrund der besseren Handhabung hierunter
- 5 besonders bevorzugt nicht cyclische Basen mit einem Molekulargewicht, das größer als  $105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ist, und cyclische Basen mit einem Molekulargewicht, das größer als  $70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ist, zu verstehen.

- Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte bieten gegenüber Metallsalzen der Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkoniumsäure den Vorteil,
- 10 dass sie nicht nur die anodische Teilreaktion sondern aufgrund des organischen Bestandteils des erfindungsgemäßen Additionsprodukts auch die kathodische Teilreaktion eines Korrosionsprozesses inhibieren und damit eine gesteigerte Korrosionsinhibierung zur Folge haben. Als Kathode wirken hierbei meist Verunreinigungen oder edlere Leichtmetall-
- legierungsbestandteile; die anodische Teilreaktion findet an den unedlen Stellen der
- 15 Legierung, meist Phasen mit einem hohen Anteil der Leichtmetalle, statt. Der Startpunkt der Korrosion ist in der Regel eine Stelle, an der eine Verletzung der Beschichtung des Leichtmetalls oder der Leichtmetalllegierung stattgefunden hat.

- Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte bieten gegenüber Metallsalzen der Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkoniumsäure weiterhin den
- 20 Vorteil, dass sie in wässrigen Medien besser löslich sind. Hierdurch wird das für die anodische Inhibierung benötigte Anion  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  oder  $\text{ZrF}_6^{2-}$  schneller zur Verfügung gestellt und kann durch hinzukommendes Wasser schneller aus der Beschichtung gelöst und zu der verletzten Stelle transportiert werden um dort inhibierend zu wirken.
- Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte haben außerdem den Vorteil, dass sie keine
- 25 Karzinogene wie sechswertige Chromatverbindungen oder toxische Schwermetallverbindungen wie Bariumsalze darstellen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich die erfindungsgemäßen Additionsprodukte im Gegensatz zu den freien Säuren in Polymere einarbeiten lassen und daher zur Herstellung inhibierend wirkender Schutzschichten verwendet werden

- können. Als Polymere sind hierbei insbesondere die Grundbestandteile von Lacken, Klebstoffen, Primern, Farben oder Vergussmassen zu nennen. Der Zusatz zu einem Polymer hat den Vorteil, dass ein Reservoir des Korrosionsinhibitors zur Verfügung gestellt wird, das die Korrosion unter dem Polymer bei der Eindiffusion korrodierender Medien oder an Verletzungsstellen verhindert. Beispielhaft seien als Polymere Epoxidharze, Urethane, Acrylate, Alkydharze oder Polyvinylacetat und seine Copolymere genannt. Die erfindungsgemäßen Inhibitoren lassen sich aber nicht nur in Polymere einarbeiten sondern wie Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkoniumsäure auch in Konversionsbädern und anderen Flüssigkeiten zur Behandlung von Leichtmetalloberflächen einsetzen.

- Bevorzugte organische Basen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Additionsprodukte sind heterocyclische Stickstoffverbindungen. Polymere und nicht polymere heterocyclische Stickstoffverbindungen bilden stabile Komplexe mit Schwermetallen. Durch die Komplexbildung wird die kathodische Teilreaktion des Korrosionsprozesses blockiert. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren sind daher heterocyclische Stickstoffverbindungen bevorzugt, die gute Komplexbildner mit Metallen sind. Besonders vorteilhaft sind Heterocyclen, die mit Verunreinigungen oder edleren Legierungsbestandteilen wie Kupfer, das häufig in Leichtmetalllegierungen vorkommt, stabile Komplexe bilden.

- Zur Herstellung besonders stark inhibierender Additionsprodukte werden organische Basen eingesetzt, die mindestens zwei Heteroatome (wie N, O, S) in einem oder zwei heterocyclischen Ringen aufweisen. Bevorzugte organische Basen sind heterocyclische Stickstoffverbindungen wie z.B. substituierte und unsubstituierte 1,2,4-Triazole, 1H-Benzotriazole, Benzothiazole, Benzimidazole, Benzoxazole, 2,2'-Bichindoline, Nitrone, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole und 2,9-Dimethylphenanthroline. Besonders bevorzugte heterocyclische Stickstoffverbindungen mit einer besonders stark inhibierenden Wirkung sind z.B. 1H-Benzotriazol, 5-Methylbenzotriazol,

- 5-Carboxybenzotriazol, Benzothiazol, 2-Alkylbenzothiazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzothiazolsuccinsäure, Benzimidazol, 2-Alkylbenzimidazol, 2-(5-Aminopentyl)benzimidazol, Benzoxazol und 2-Mercaptobenzoxazol. Heterocyclen mit Alkyl-Seitengruppen verringern die Wasserlöslichkeit und verbessern damit die
- 5 Langzeitwirkung des Korrosionsinhibitors.

- Besonders bevorzugte organische Basen sind weiterhin Verbindungen wie substituierte und unsubstituierte Phthalocyanine, Chlorine und Porphyrine. Aufgrund der Bildung sehr stabiler Komplexe mit einer Vielzahl von Metallen und damit der starken korrosionsinhibierenden
- 10 Wirkung sind diese Verbindungen besonders geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen Additionsprodukte.

- In einer bevorzugten Form ist die organische Base zur Herstellung der erfindungsgemäßen Additionsprodukte ein Polymer mit einer oder mehreren basischen Gruppen.
- 15 Als basische Gruppe sind hierbei insbesondere die vorstehenden heterocyclischen Verbindungen zu verstehen, aber ganz allgemein auch Polymere mit kurzen Seitenketten wie beispielsweise Polyvinylamin.
- Unter den erfindungsgemäßen Additionsprodukten sind auch solche zu verstehen, die aus polymeren Basen, deren basische Gruppen nur teilweise protoniert sind, hergestellt werden.
- 20 Als Polymere können auch Copolymere eingesetzt werden. Beispielsweise kann man Derivate der entsprechenden monomeren organischen Basen, die eine Vinylgruppe aufweisen, zusammen mit einem Comonomer polymerisieren um geeignete Polymere zu erhalten. Durch die Wahl des Comonomers kann beispielsweise die Löslichkeit in Wasser oder die Verträglichkeit mit Bestandteilen einer Polymermatrix, in die das Additionsprodukt
- 25 eingearbeitet werden soll, beeinflusst werden. So kann etwa durch Erhöhung des Anteils der Alkyl-Seitengruppen des Polymers die Wasserlöslichkeit verringert werden und damit bei einer Anwendung als Korrosionsinhibitor die Langzeitwirkung verbessert werden; durch den Einsatz von Vinylimidazolmonomeren kann die Wasserlöslichkeit erhöht werden und eine gute Kurzzeitwirkung erzielt werden.

- Polymere werden vorteilhafterweise auch dann eingesetzt, wenn neben korrosionsinhibierenden Eigenschaften auch erwünscht ist, dass ein permanent im Polymer fixierter Protonenpuffer vorliegt. Dieser bindet bei der Korrosion gebildete Säure. Eine starke Pufferwirkung wird erreicht, indem Additionsprodukte eingesetzt werden, bei denen nicht
- 5 alle basischen Gruppen protoniert sind.
- Überraschenderweise wurde festgestellt, dass durch Polymere und Copolymere eine zusätzliche haftvermittelnde Wirkung erreicht werden kann. Durch diese zusätzliche haftvermittelnde Wirkung wird eine bessere Haftung einer Polymermatrix, in die das erfindungsgemäße Additionsprodukt eingearbeitet wurde bzw. der daraus hergestellten
- 10 inhibierend wirkenden Schutzschicht mit einem Substrat erreicht. Generell bieten erfindungsgemäße Additionsprodukte auf Polymerbasis einen dauerhaften Schutz von Oberflächen gegen Korrosion.
- In besonderer Ausgestaltung werden die erfindungsgemäßen Additionsprodukte zusammen
- 15 mit Metallsalzen mit den Anionen  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  und/oder  $\text{ZrF}_6^{2-}$  und/oder zusätzlich Phosphaten, Boraten, Vanadaten, Molybdaten, Wolframaten und/oder Phosphonaten eingesetzt.
- Bevorzugt wird bei diesen vorbekannten korrosionsinhibierenden Metallsalzen mit den Anionen  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  und/oder  $\text{ZrF}_6^{2-}$  und/oder konventionellen Korrosionsschutzpigmenten
- 20 auf Basis von Phosphaten, Boraten, Vanadaten, Molybdaten, Wolframaten und Phosphonaten das Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Natrium, Zink, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Cobalt, Nickel, Zinn, Zirkonium, Aluminium und den Seltenerdmetallen. Besonders geeignet sind hierbei Barium, Strontium und Calcium und in Abhängigkeit vom Anwendungsfall auch Zink.
- 25 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Additionsprodukte in Kombination mit vorbekannten Korrosionsinhibitoren bzw. Korrosionsschutzpigmenten ist insbesondere dann bevorzugt, wenn eine synergistische Wirkung bei dem spezifischen Anwendungsfall resultiert. Dies ist z.B. der Fall, wenn die kathodische Teilreaktion des Korrosionsprozesses bereits durch eine kleine Menge des erfindungsgemäßen Additionsprodukts hinreichend



inhibiert wird, diese Menge für die Inhibierung der anodischen Teilreaktion aber nicht ausreicht. In einem solchen Fall wird erfindungsgemäß zusätzlich ein vorbekannter Inhibitor eingesetzt, der in der Lage ist die anodische Teilreaktion zu inhibieren.

Weiterhin bietet die Kombination mit vorbekannten Korrosionsinhibitoren den Vorteil, dass

- 5 Gemische verschiedener Inhibitoren hergestellt werden können, die ein breites Anwendungsspektrum aufweisen. Durch erfindungsgemäße Additionsprodukte mit einer hohen Wasserlöslichkeit, und vorbekannter Korrosionsinhibitoren bzw. erfindungsgemäßer Additionsprodukte mit einer mittelmäßigen Löslichkeit in Wasser werden Gemische erhalten, die sowohl eine schnelle antikorrosive Wirkung besitzen (Primärwirkung) als auch
- 10 eine Langzeitwirkung (Sekundärwirkung) aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte eignen sich insbesondere zum Einsatz als Korrosionsinhibitoren.

Die korrosionsinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Additionsprodukte wird z.B. dadurch nachgewiesen, dass die Additionsprodukte zusammen mit einer korrodierend

- 15 wirkenden Substanz in Wasser gelöst werden und man die entstehende Lösung auf das zu schützende Metalle einwirken lässt. Um eine ausreichende Differenzierung zu erreichen, wird der Gehalt der korrodierend wirkenden Substanz höher gewählt als der des Inhibitors.

Zur Anwendung als Korrosionsinhibitoren werden die erfindungsgemäßen

Additionsprodukte vorteilhafterweise in ein oder mehrere Polymere eingearbeitet. Solche

- 20 Zusammensetzungen werden zur Herstellung inhibierend wirkender Schutzschichten verwendet. Insbesondere sind hierbei unter Polymeren Lacke, Klebstoffe, Primer, Vergußmassen, Dichtungsmassen, Farben und/oder Korrosionsschutzprimer zu verstehen. Der Zusatz zu einem Polymer hat den Vorteil, dass ein Reservoir des Korrosionsinhibitors zur Verfügung gestellt wird, das die Korrosion unter dem Polymer bei der Eindiffusion
- 25 korrodierender Medien oder an Verletzungsstellen verhindert. Beispielfhaft seien als Polymere Epoxidharze, Urethane, Akrylate, Alkydharze oder Polyvinylacetat und seine Copolymere. Ganz allgemein können die korrosionsinhibierenden Additionsprodukte auch in Schutzschichten jeder Art eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte werden weiterhin vorteilhafterweise in Konversionsbädern verwendet. Sie können aber ganz allgemein in wässrigen Lösungen zur Behandlung von Leichtmetalloberflächen eingesetzt werden.

- Hierbei haben sie den Vorteil, dass zusätzlich zu der Inhibierung der anodischen Teilreaktion
- 5 der Korrosion durch das  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  oder  $\text{ZrF}_6^{2-}$  eine Inhibierung der kathodischen Teilreaktion durch die organischen Basen der Konversionsschicht erfolgen kann. Im Falle des Einsatzes in einem chemischen Bad können die erfindungsgemäßen Inhibitoren auch intermediär durch Eintrag der entsprechenden Komponenten in das Bad hergestellt werden.

- Die erfindungsgemäßen Additionsprodukte werden bevorzugt zum Korrosionsschutz von
- 10 Bauteilen aus Aluminium, Magnesium, Zink und/oder Legierungen dieser Elemente und insbesondere zum Korrosionsschutz von Bauteilen aus kupferhaltigen Leichtmetall-Legierungen verwendet. Als Legierungen sind beispielsweise zu erwähnen: die Aluminiumlegierungen AA2024, AC120 und die Magnesiumlegierungen AM50.
- Aufgrund der hohen Festigkeit werden die kupferhaltigen Aluminiumlegierungen vielfach
- 15 im Flugzeugbau eingesetzt. Der Korrosionsschutz von Bauteilen für den Flugzeugbau ist demnach ein bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Inhibitoren. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren kann hier sowohl in Behandlungsflüssigkeiten für die Bauteile erfolgen als auch in Lacken, Primern, Klebstoffen, Dichtstoffen oder Vergussmassen.
- 20 Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren ist der Korrosionsschutz von Bauteilen, die der Witterung ausgesetzt sind. Insbesondere gehören dazu Bauteile für den Kraftfahrzeugbau.
- Bearsprucht werden auch Bauteile, die ein Leichtmetall und/oder eine Leichtmetalllegierung
- 25 sowie korrosionsinhibierende Bestandteile aufweisen, wobei letztere eine oder mehrere Basen, bevorzugt vorstehend näher beschriebene Basen, umfassen, die die kathodische Teilreaktion von Korrosionsprozessen an diesem Bauteils inhibieren. Bauteile, die mit einer

einen Korrosionsinhibitor enthaltenden Zusammensetzung geklebt wurden, werden nicht beansprucht.

### Anwendungsbeispiele

- 5 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren nachfolgend anhand von Anwendungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Synthese von 1H-Benzotriazolhexafluorosilicat

- 10 Es werden 242 g einer 25%igen wässrigen Lösung von Hexafluorokieselsäure vorgelegt und unter Rühren 100,1 g 1H-Benzotriazol im Verlauf einer halben Stunde eingetragen. Die ersten Portionen gehen klar in Lösung. Im späteren Stadium der Reaktion fällt das entstehende Reaktionsprodukt teilweise bereits wieder aus. Nach beendeter Zugabe des 1H-Benzotriazols werden 300 ml 96%iges Ethanol zugegeben und die Mischung zwei
- 15 Stunden gerührt. Der entstandene Niederschlag wird im Büchnertrichter abfiltriert und der Filterkuchen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 50°C getrocknet. Um weiteres Produkt zu gewinnen, wird das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt und der Niederschlag ebenso aufbereitet wie die Hauptmenge des Produktes. Das getrocknete Produkt wird in der Kugelmühle gemahlen und mit einem 30 µm Sieb gesiebt.

20

#### Beispiel 2

Synthese von 1H-Benzotriazolhexafluorotitanat

- 25 Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei anstelle der Hexafluorokieselsäure 115 g einer 60%igen Hexafluorotitansäure verwendet werden.

## Beispiel 3

## Synthese von 1H-Benzotriazolhexafluorozirconat

- Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei anstelle der Hexafluorokieselsäure
- 5 193 g einer 45%igen Hexafluorozirconsäure verwendet werden.

## Beispiel 4

## Prüfen der korrosionsinhibierenden Eigenschaften

10

- Die korrosionsinhibierenden Eigenschaften werden im Vergleich mit den konventionellen Inhibitoren Natriumchromat, Bariummetaborat und Yttriumvanadat geprüft. Zum Vergleich wird die korrodierende Wirkung einer nicht mit einem Inhibitor versehenen Natriumchloridlösung bestimmt.
- 15 Die Prüfung der korrosionsinhibierenden Eigenschaften erfolgt in Anlehnung an den Kataplasmatetest. Die Metallprobe wird zunächst mit Methylethylketon entfettet, mit Schleifpapier der Körnung 100 geschliffen und noch einmal mit Methylethylketon gereinigt. Die Probe wird mit Watte umwickelt und mit der Prüflösung getränkt. Die so vorbereitete Probe wird in einem dicht verschlossenen Gefäß 1344 Stunden (8 Wochen) bei 60°C
- 20 gelagert. Die Prüflösung besteht aus 1 Gew.-% Natriumchlorid als korrodierend wirkender Substanz und 0,1% Gew.-% des jeweiligen Korrosionsinhibitors in demineralisiertem Wasser. Als Proben wurden Aluminium AA2024 (Format 20 X 80 X 1 mm), Aluminium AC120 (Format 25 X 100 X 1 mm) und Magnesium AM50 (Format (25 X 100 X 3 mm) verwendet.
- 25 Neben Beispielen der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren wurden handelsübliche Korrosionsinhibitoren und eine Lösung ohne Korrosionsinhibitor als Vergleichsbeispiele geprüft. Die Bewertung erfolgt anhand der korrodierten Fläche und der Zahl der gebildeten Lochfraßstellen (Pits). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Inhibitor                              | Beispiel             | Magnesium<br>AM50 | Aluminium<br>AA2024 | Aluminium AC120         |
|--|----------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|
| ohne                                   | Vergleich            | 90%               | 100%, >10Pits       | 90%, 1Pit, Ausblühungen |
| Natriumchromat                         | Vergleich            | 15%               | 40%, 1 Pit*         | 10%                     |
| 1H-Benzotriazol-<br>hexafluorosilicat  | erfindungs-<br>gemäß | 20%               | 30%, 1 Pit*         | 10%                     |
| 1H-Benzotriazol-<br>hexafluorotitanat  | erfindungs-<br>gemäß | 60%               | 40%, 2 Pits*        | 20%                     |
| 1H-Benzotriazol-<br>hexafluorozirconat | erfindungs-<br>gemäß | 60%               | 30%, 3 Pits*        | 20%                     |
| Bariummetaborat                        | Vergleich            | 50%               | 100%, 10 Pits       | 40%, Ausblühungen       |
| Yttriumvanadat                         | Vergleich            | 60%               | 100%, >10 Pits      | 80%, Ausblühungen       |

\*die Pits befinden sich nur an der Schnittkante / Blechrand

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Inhibitoren dem Chromat ebenbürtig sind, und eine höhere Wirksamkeit entfalten als die anderen handelsüblichen

##### 5 Korrosionsinhibitoren.

**Patentansprüche**

1. Additionsprodukt, herstellbar mittels einer Säure-Base-Reaktion aus Hexafluorokieselsäure und/oder Hexafluorotitansäure und/oder Hexafluorozirkoniumsäure mit einer oder mehreren organischen Basen.
- 5 2. Additionsprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Base eine heterocyclische Verbindung ist.
3. Additionsprodukt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 die organische Base ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,4-Triazol, 1H-Benzotriazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzoxazol, 2,2'-Bichinolin, Nitron, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol und 2,9-Dimethylphenanthrolin sowie Derivaten dieser Grundkörper.
4. Additionsprodukt nach Anspruch 3,
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass die organische Base ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus 1H-Benzotriazol, 5-Methylbenzotriazol, 5-Carboxybenzotriazol, Benzothiazol, 2-Alkylbenzothiazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzothiazolsuccinsäure, Benzimidazol, 2-Alkylbenzimidazol, 2-(5-Aminopentyl)benzimidazol, Benzoxazol, 2-Mercaptobenzoxazol.
- 20 5. Additionsprodukt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Base ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Phthalocyanin, Chlorin und Porphyrin sowie Derivaten dieser Grundkörper.

6. Additionsprodukt nach den Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die organische Base ein Polymer mit einer oder mehreren basischen Gruppen ist.
7. Zusammensetzung, enthaltend ein oder mehrere Additionsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 sowie ein oder mehrere Metallsalze mit den Anionen  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TlF}_6^{2-}$  und/oder  $\text{ZrF}_6^{2-}$ .
8. Zusammensetzung, enthaltend ein oder mehrere Additionsprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 sowie Phosphate, Borate, Vanadate, Molybdate, Wolframate und/oder Phosphonate.
9. Verfahren zur Herstellung des Additionsproduktes nach den Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
Hexafluorokieselsäure und/oder Hexafluorotitansäure und/oder  
Hexafluorozirkoniumsäure sowie eine oder mehrere organische Basen einer Säure-Base-Reaktion unterworfen werden.
10. Verwendung eines Additionsproduktes nach den Ansprüchen 1 bis 6 als  
Korrosionsinhibitor.
11. Verwendung nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Additionsprodukt in eines oder mehrere Polymere eingearbeitet wird.
12. Verwendung nach Anspruch 10 in Konversionsbädern.
13. Verwendung nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Polymer ein Lack, ein Klebstoff, ein Primer, eine Vergussmasse, eine  
Dichtungsmasse, eine Farben und/oder ein Korrosionsschutzprimer ist.

14. Verwendung nach Anspruch 10 bis 13 zum Schutz von Bauteilen aus kupferhaltigen Leichtmetall-Legierungen.
15. Verwendung nach Anspruch 10 bis 14 zum Schutz von Bauteilen aus Aluminium, Magnesium, Zink und/oder Legierungen dieser Elemente.
- 5 16. Verwendung nach Anspruch 15 im Flugzeugbau.
17. Verwendung nach Anspruch 10 bis 16 zum Schutz von Bauteilen, die der Witterung ausgesetzt sind.
18. Bauteil, umfassend ein Leichtmetall und/oder eine Leichtmetalllegierung sowie korrosionsinhibierende Bestandteile
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass
- die korrosionsinhibierenden Bestandteile eine oder mehrere Basen, insbesondere nach den Ansprüchen 2 bis 6, umfassen, die die kathodische Teilreaktion von Korrosionsprozessen an diesem Bauteils inhibieren,
- wobei Bauteile, die mit einer einen Korrosionsinhibitor enthaltenden Zusammensetzung
- 15 geklebt wurden, nicht beansprucht werden.